

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. August 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/071260 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: G01N 27/406

[DE/DE]; Hegelstrasse 34, 71277 Rutesheim (DE).
EISELE, Ulrich (DE/DE); Boecklerstrasse 6B, 70199
Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04412

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2002 (03.12.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:
102 06 497.0 16. Februar 2002 (16.02.2002) DE

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US: ROBERT BOSCH GMBH (DE/DE); Postfach 30 02
20, 70442 Stuttgart (DE).

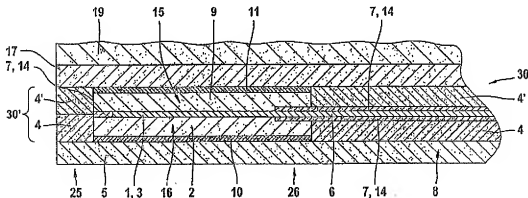
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUMANN, Bernd

(54) Title: SENSOR ELEMENT, ESPECIALLY PLANAR GAS SENSOR ELEMENT

(54) Bezeichnung: SENSORELEMENT, INSBESONDERE PLANARES GASSENSORELEMENT



(57) Abstract: The invention relates to a sensor element (30), especially a planar gas sensor element, comprising a sensor structure (19) that can be heated by means of a heating structure (1). Between the heating structure (1) and the sensor structure (19), a first distance layer (4') is provided which, in a top view onto the sensor element (30), has a first recess (15) in the area of the heating structure (1). Into said recess, a first insert (9, 9') is inserted which electrically insulates the heating structure (1) from the sensor structure (19).

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Sensorelement (30), insbesondere ein planares Gassensorelement, mit einer Sensorstruktur (19) vorgeschlagen, die mittels einer Heizstruktur (1) beheizbar ist. Da bei ist zwischen der Heizstruktur (1) und der Sensorstruktur (19) eine erste Distanzschicht (4') vorgesehen, die in Draufsicht auf das Sensorelement (30) in dem Bereich der Heizstruktur (1) eine erste Ausnehmung (15) aufweist, in die eine die Heizstruktur (1) von der Sensorstruktur (19) elektrisch isolierende erste Einlage (9, 9') eingelegt ist.

Sensorelement, insbesondere planares Gassensorelement

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement, insbesondere ein planares Gassensorelement wie eine Lambda-Sonde oder einen Stickoxidsensor auf Basis eines Festelektrolyten, mit einer Sensorstruktur, die mittels einer Heizerstruktur beheizbar ist, nach der Gattung des Hauptanspruches.

Stand der Technik

Bei der Herstellung von planaren Gassensorelementen („Lambda-Sonden“) ist bekannt, diese mit Hilfe einer in einen mehrlagigen keramischen Schichtaufbau eingebundenen Heizeinrichtung mit einer Heizerstruktur zu beheizen, wobei die Beheizung vor allem der Stabilisierung des Signals des Sensorelements dient. So ist in der Anmeldung DE 199 06 908 A1 beschrieben, eine Heizerstruktur zwischen zwei keramischen Schichten als Platin-Widerstandsleiterbahn auszuführen, die im heißen Bereich des Gassensorelementes, d. h. in dem Bereich, in dem sich auch die Mess- und Referenzelektrode befindet, und der den zu dem analysierenden Gas ausgesetzt ist, mäanderförmig ausgebildet ist.

Bei keramischen Gassensorelementen auf Basis eines Festelektrolyten, die im Wesentlichen aus Zirkoniumdioxid bestehen, ist es weiterhin erforderlich, die Heizerstruktur von dem im Bereich der eigentlichen Sensorstruktur vorgesehenen Ionenleiter bzw. Festelektrolyten elektrisch zu isolieren. Dazu wird entweder eine gedruckte Heizerstruktur, wie aus DE

199 06 908 A1 bekannt, zwischen zwei ebenfalls gedruckten Schichten mit einer Dicke von ca. 20 μm bis 50 μm aus Aluminiumoxid eingebettet, oder die Heizeinrichtung wird mit einer bereits zwischen zwei keramischen Folien eingebetteten Heizerstruktur auf eine Seite eines aus Zirkoniumdioxid bestehenden Sensorelemente insbesondere ganzflächig aufgesintert oder aufgeklebt.

Nachteilig bei beiden Verfahren sind jedoch die bei Betrieb und/oder Herstellung im Sensorelement auftretenden mechanischen Spannungen, die vor allem durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Materialien verursacht werden, sowie der vergleichsweise große Wärmeabfluss zu der der Sensorstruktur abgewandten Seite des Sensorelementes.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Sensorelementes mit einer Heizerstruktur, die eine möglichst geringe kapazitive elektrische Koppelung zu der zugeordneten Sensorstruktur bzw. zu dem dort eingesetzten Ionleiter bzw. Festelektrolyten aufweist. Weiter war es Aufgabe der Erfindung, die von der Heizerstruktur erzeugte Wärme möglichst weitgehend der Sensorstruktur zuzuführen, und dabei gleichzeitig mechanische Spannungen innerhalb des Sensorelementes zu vermeiden.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass die Heizerstruktur elektrisch gegenüber der Sensorstruktur nur eine geringe kapazitive Koppelung aufweist, so dass die eigentliche Sensorfunktion von der Heizerstruktur, abgesehen von der gewünschten Beheizung, elektrisch zumindest nahezu nicht beeinträchtigt wird.

Daneben wird durch den Aufbau des erfindungsgemäßen Sensorelementes erreicht, dass mechanische Spannungen innerhalb des Sensorelementes möglichst weitgehend unterdrückt werden, und dass die in der Umgebung der Heizerstruktur angeordnete Sensorstruktur durch die Heizerstruktur effektiv und schnell beheizt wird.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

So ist besonders vorteilhaft, wenn der heiße Bereich der Heizerstruktur zwischen zwei elektrisch isolierenden Einlagen oder „Inlays“, die bevorzugt aus Aluminiumoxid bestehen, eingebracht ist. Auf diese Weise wird der heiße Bereich der Heizerstruktur in das Sensorelement integriert, wobei die elektrisch isolierenden Einlagen gemeinsam mit der Heizerstruktur einen Isolationskörper bilden, der vollständig oder teilweise mit weiteren Schichten des Sensorelementes, die üblicherweise im Wesentlichen aus Zirkoniumdioxid bestehen, umschlossen ist.

In diesem Zusammenhang ist daneben vorteilhaft, wenn zwischen den aus den elektrisch isolierenden Einlagen und der darin eingebetteten Heizerstruktur gebildeten Isolationskörper und den benachbarten Zirkoniumdioxidschichten vorzugsweise ebenfalls elektrisch isolierende, bei einem Sintern der Schwindung von beiden Schichten, d. h. der bevorzugt aus Aluminiumoxid bestehenden, elektrisch isolierenden Einlage und der bevorzugt aus Zirkoniumdioxid bestehenden benachbarten Schicht, entgegen wirkende Zwischenschichten vorgesehen sind.

Vorteilhaft ist hinsichtlich der angestrebten Reduktion einer kapazitiven Kopplung zudem, wenn die elektrisch isolierende Einlage und bevorzugt auch die weiter vorgesehene

zweite Einlage jeweils eine Dicke von 100 μm bis 1000 μm , insbesondere von 200 μm bis 500 μm aufweisen, d. h. diese sind wesentlich dicker als im Stand der Technik.

Weiter ist vorteilhaft, wenn die erste Distanzschicht die von der elektrisch isolierenden ersten Einlage eingenommene erste Ausnehmung lateral in Form eines geschlossenen Rahmens umgibt, wobei bevorzugt weiter auch die zweite Distanzschicht die von der zweiten Einlage eingenommene zweite Ausnehmung lateral ebenfalls in Form eines geschlossenen Rahmens umgibt. Auf diese Weise entsteht ein aus den Einlagen und der darin eingebetteten Heizerstruktur gebildeter Isolationskörper, der vollständig von dem Substrat, den bereichsweise rahmenförmigen Distanzschichten und einer bevorzugt zwischen dem Isolationskörper und der eigentlichen Sensorstruktur befindlichen weiteren Schicht, die jeweils bevorzugt aus Zirkoniumdioxid bestehen, eingeschlossen ist.

Hinsichtlich der optional vorgesehenen Zwischenschichten zwischen der Einlage und der benachbarten, bevorzugt aus Zirkoniumdioxid bestehenden Schicht, ist vorteilhaft, wenn diese Zwischenschichten eine geringe Sinteraktivität aufweisen und insbesondere nicht dicht sintern, so dass sie nach dem Sintern porös bleiben und als spannungsausgleichende Schichten wirken können. Alternativ kann eine oder können beide Zwischenschichten jedoch auch als mechanische Spannungen aufnehmende Schichten ausgebildet sein, was eine besonders gute Haftung und einen besonders guten Zusammenhalt zwischen der Einlage und der Zwischenschicht einerseits und zwischen der Zwischenschicht und der der Einlage abgewandten Seite der Zwischenschicht, die in der Regel aus Zirkoniumdioxid besteht, andererseits voraussetzt. Als Material für die Zwischenschicht hat sich im Fall der spannungsausgleichenden Schicht ein Magnesium-Aluminium-Spinell wie MgAl_2O_4 oder Bariumhexaaluminat oder im Fall der spannungsaufnehmenden

Schicht eine Mischung aus Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid als besonders geeignet herausgestellt.

Die angestrebte niedrige kapazitive Kopplung wird weiter dadurch verstärkt, dass mittels der Zwischenschichten zumindest die Dicke der elektrisch isolierenden ersten Einlage, vorzugsweise jedoch auf die Dicke der fakultativ eingesetzten zweiten Einlage, vergleichsweise groß sein kann, ohne dass es aufgrund der geringeren Wärmeausdehnung von Aluminiumoxid gegenüber Zirkoniumdioxid zu Verformungen oder Rissen in dem Sensorelement bei dessen Herstellung durch Sintern oder dessen Betrieb, insbesondere bei Temperaturwechseln, kommt.

Durch Vergleichsmessungen konnte gezeigt werden, dass die kapazitive Kopplung durch die vorstehend erläuterten Maßnahmen insgesamt um einen Faktor von mindestens 5 bis 10 reduziert werden kann.

Vorteilhaft ist daneben, dass ein verbesserter Wärmeübertrag von der Heizerstruktur in die Sensorstruktur dadurch erreichbar ist, dass nun auch der hintere Bereich des Sensorelementes im Bereich der eingesetzten Einlagen, d. h. die lateral der Heizerzuleitung gegenüber liegende Seite des Sensorelementes, von den als Rahmen ausgeführten Distanzschichten umschlossen wird, so dass sich nunmehr auch in diesem hinteren Bereich entsprechend dem Material der Distanzschichten beispielsweise schlecht wärmeleitendes Zirkoniumdioxid befindet, das dort einen unerwünschten Wärmeabfluss vermeidet. Überdies kann dieser hintere Bereich nunmehr eine durch die Breite des Rahmens definierte laterale Ausdehnung von wesentlich mehr als 300 µm, insbesondere 500 µm bis 2000 µm, aufweisen, was ebenfalls der Verminde- rung des Wärmeabflusses dient.

Zur weiteren Verbesserung der Wärmeübertragung von der Heizerstruktur in Richtung auf die Sensorstruktur ist schließlich vorteilhaft, wenn auf der der Sensorstruktur abgewandten Seite der Heizerstruktur die eingesetzte zweite Einlage eine insbesondere mit Hilfe eines Porenbildners im Laufe eines bei der Herstellung des Sensorelementes eingesetzten Sinterprozesses erzeugte Porosität oder eine poröse Hohlraumstruktur aufweist. Alternativ oder zusätzlich kann die zweite Einlage zu diesem Zweck auch mit quaderförmigen, zylinderförmigen oder linsenförmigen Ausfräsungen oder Ausnehmungen versehen sein.

Weiter ist vielfach vorteilhaft, wenn auch die auf der der Sensorstruktur zugewandten Seite der Heizerstruktur eingesetzte elektrisch isolierende erste Einlage eine insbesondere mit Hilfe eines Porenbildners erzeugte Porosität oder poröse Hohlraumstruktur aufweist, und/oder dass auch die erste Einlage beispielsweise quaderförmige, zylinderförmig oder linsenförmige Ausnehmungen aufweist. Durch diese Struktur der ersten Einlage wird zwar zunächst der Wärmeübertrag von der Heizerstruktur in Richtung auf die Sensorstruktur etwas behindert, dadurch wird jedoch vorteilhaft die kapazitive Einkoppelung von elektrischen Signalen von der Heizerstruktur in die Sensorstruktur weiter reduziert. Im Übrigen ist eine Porosität der Einlagen oder das Vorsehen von darin eingebrachten Ausfräsungen oder Ausnehmungen generell vorteilhaft, um mechanische Spannungen zu reduzieren.

Unter dem Aspekt der Reduktion von mechanischen Spannungen im Sensorelement bei dessen Herstellung und/oder Betrieb, insbesondere bei Dehnungen, ist darüber hinaus vorteilhaft, wenn die erste und/oder die zweite Einlage bereichsweise mindestens eine Ausnehmung, vorzugsweise eine Mehrzahl von diese durchquerenden Schnitten oder Schlitten aufweist, die derart angeordnet sind, dass es sich in Draufsicht nicht ü-

ber oder unter einer von der Heizerstruktur eingenommenen Fläche befinden. Insofern sind diese Schnitte oder Schlitzte in den Einlagen genau an den Stellen vorgesehen, wo sich die Heizerstruktur darunter oder darüber gerade nicht befindet.

Die Verwendung von vergleichsweise dicken Einlagen aus Aluminiumoxid, die dicht, d. h. nicht porös sind, als erste und/oder zweite Einlage hat den Vorteil, dass diese eine sehr gute elektrische Isolation der Heizerstruktur gegenüber den umgebenen Zirkoniumdioxidschichten bewirken, und dass dadurch auch vermieden wird, dass Platin von der Heizerstruktur in die Einlagen eindiffundiert. Überdies sind Einlagen aus Aluminiumoxid vergleichsweise thermisch gut leitend, was die effektive Beheizung der Sensorstruktur verbessert.

Schließlich ist vorteilhaft, wenn die eingesetzte erste Einlage und/oder die eingesetzte zweite Einlage zumindest in dem Bereich des Übergangs des heißen Bereiches der Heizerstruktur in den kalten Bereich der Heizerzuleitung jeweils in Draufsicht eine angeschrägte Kante aufweist, wobei in dem Fall, dass die Kante der ersten Einlage und die Kante der zweiten Einlage beide angeschrägt sind, diese Schrägungen bevorzugt gegensinnig gerichtet sind. Die Schrägungen definieren somit in Draufsicht ein Überlappungsbereich, in dem die Heizerstruktur in die Heizerzuleitungen übergeht. Das Anschrägen der Kanten der Einlagen vermeidet die Ausbildung und die Ausbreitung von Rissen in den Einlagen durch mechanische Spannungen.

Zeichnungen

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigt Figur 1 ein erstes Ausführungsbeispiel eines Sensorelementes, wobei vor

allem ein eingebetteter Heizbereich dargestellt ist, über dem sich eine Sensorstruktur befindet, Figur 2 einen Längsschnitt durch Figur 1 im Heizbereich in Draufsicht, Figur 3 ein zweites, zur Figur 1 alternative Ausführungsbeispiel eines Sensorelementes, Figur 4 ein weiteres, zu Figur 1 alternatives Ausführungsbeispiel eines Sensorelementes, Figur 5 eine Einlage aus Aluminiumoxid mit linsenförmigen Ausnehmungen und Figur 6 eine Einlage aus Aluminiumoxid mit einer quaderförmigen Ausnehmung.

Ausführungsbeispiele

Die Figur 1 zeigt ein Sensorelement 30 mit einer Sensorstruktur 19 und einem Heizbereich 30', beispielsweise ein planares Gassensorelement, einen NO_x -Sensor oder eine übliche Lambda-Sonde, wie sie aus DE 199 06 908 A1 und insbesondere aus der dort gezeigten Figur 1, abgesehen von dem im Folgenden detailliert erläuterten Aufbau des Heizbereiches 30', bekannt ist. Insofern kann hier auf eine Erläuterung des bekannten Aufbaus der Sensorstruktur 19 verzichtet werden. Hinsichtlich der Erzeugung des Sensorelementes 30 gemäß Figur 1 greift man weiter auf bekannte Techniken zurück, d. h. man benutzt keramische Grünfolien, auf die man bei Bedarf weitere Schichten aufdruckt, diese stapelt, laminiert und abschließend zu dem Sensorelement 30 sintert.

Im Einzelnen zeigt Figur 1 ein gesintertes keramisches Sensorelement 30 in Form eines planaren Gassensorelementes mit einem Festelektrolyten mit einer Bodenschicht oder einem Substrat 5 aus Zirkoniumdioxid, auf dem sich bereichsweise zunächst eine zweite Zwischenschicht 10 befindet, die bei der Herstellung auf die das Substrat 5 bildende keramische Grünfolie aufgedruckt worden ist. Weiter ist eine zweite Distanzschicht 4 aus Zirkoniumdioxid vorgesehen, die einen unteren Rahmen bildet, wodurch eine wannenförmige zweite

Ausnehmung 16 definiert wird, in die nach dem Aufdrucken der zweiten Zwischenschicht 10 und dem Aufbringen der zweiten Distanzschicht 4 auf das Substrat 5 eine zweite Einlage 2 eingelegt ist. Die zweite Einlage 2 ist im erläuterten Beispiel nach dem die Herstellung des Sensorelementes 30 abschließenden Sintern elektrisch isolierend und weist eine Dicke von 200 μm bis 500 μm auf. Sie wird bei der Herstellung zunächst als keramische Grünfolie auf Basis einer Aluminiumoxidkeramik eingelegt und dann mittels Sintern, das im Verbund mit den übrigen Bauteilen des Sensorelementes 30 erfolgt, in eine Aluminiumoxidkeramik überführt.

Auf die zweite Distanzschicht 4 und die zweite Einlage 2 ist dann weiter bereichsweise eine Heizerstruktur 1 in Form einer Platin-Widerstandsleiterbahn aufgebracht, vorzugsweise aufgedruckt. Dabei definiert der Bereich oberhalb der zweiten Einlage 2 einen heißen Bereich 3 des Sensorelementes 30. Weiterhin sind übliche, auf der zweiten Distanzschicht 4 verlaufende Heizerzuleitungen 6 vorgesehen, die beispielsweise ebenfalls aus einer aufgedruckten Platin-Leiterbahn bestehen. Die Heizerzuleitungen 6 verlaufen vor allem in einem kalten Bereich 8 des Sensorelementes 30 und sind von der zweiten Distanzschicht 4 bzw. der zweiten Einlage 2 durch eine unterhalb der Heizerzuleitung 6 befindlich, vorzugsweise ebenfalls aufgedruckte Isolationsschicht 7 getrennt. Um eine zuverlässige Verbindung der zweiten Distanzschicht 4 und der zweiten Einlage 2 mit der Isolationsschicht 7 zu erreichen, ist im Bereich der Isolationsschicht 7 ein Übergangswerkstoff 14 vorgesehen, der beispielsweise aus einer Mischung von Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid besteht und bevorzugt eine Teilschicht der Isolationsschicht 7 bildet, so dass sich die Isolationsschicht 7 und die zweite Einlage 2 bzw. die Distanzschicht 4 zuverlässig und fest miteinander verbinden.

Im Übrigen ist in Figur 1 noch dargestellt, dass sich die Isolations-schicht 7 mit dem Übergangswerkstoff 14 bereichsweise auch auf der der Heizerzuleitung 6 abgewandten Seite der Heizerstruktur 1 befindet, um dort eine elektrische Isolation der Heizerstruktur 1 von der zweiten Distanzschicht 4 bzw. der im Weiteren erläuterten, darüber befindlichen ersten Distanzschicht 4' zu erreichen. Die Heizerstruktur 1 ist im erläuterten Beispiel wie üblich mäanderförmig aufgebaut.

Auf der zweiten Distanzschicht 4 befindet sich eine bevorzugt gleichartig aufgebaute erste Distanzschicht 4', die beispielsweise ebenfalls aus Zirkoniumdioxid besteht und erneut in Form eines geschlossenen Rahmens ausgebildet ist. Diese erste Distanzschicht 4' definiert eine erste Ausnehmung 15, in die eine erste Einlage 9 aus Aluminiumoxidkeramik eingelegt ist. Auf der ersten Einlage 9 ist dann weiter ganzflächig eine erste Zwischenschicht 11 vorgesehen, die im Laufe des Herstellungsverfahrens auf die zunächst als keramische Grünfolie eingelegte erste Einlage 9 aufgedruckt worden ist. Die Zusammensetzung der ersten Zwischenschicht 11 entspricht bevorzugt der Zusammensetzung der zweiten Zwischenschicht 10. Die Zusammensetzung der ersten Einlage 9 ist bevorzugt gleich der Zusammensetzung der zweiten Einlage 2, d. h. auch diese besteht nach dem Sintern bevorzugt aus einer Aluminiumoxidkeramik.

Insgesamt definieren die erste Distanzschicht 4', die zweite Distanzschicht 4 und die davon lateral eingeschlossene erste Einlage 9, die zweite Einlage 2 und die erste Zwischenschicht 11 sowie die zweite Zwischenschicht 10 den Heizerbereich 30', wobei die erste Zwischenschicht 11 und die zweite Zwischenschicht 10 in ihrer Dicke jeweils so gewählt sind, dass sie gemeinsam mit den Einlagen 2, 9 und der Heizerstruktur 1 die Ausnehmungen 15, 16 in den Distanzschichten 4, 4' vollständig und eben abschließen.

Auf der Heizerzuleitung 6 befindet sich gemäß Figur 1 weiter eine Isolationsschicht 7 mit einem Übergangswerkstoff 14, so dass auch die Heizerzuleitung 6 von der Isolationsschicht 7 und dem Übergangswerkstoff 14 eingeschlossen und damit gegenüber den Distanzschichten 4, 4' und bereichsweise auch gegenüber den Einlage 2, 9 elektrisch isoliert ist.

Auf der ersten Distanzschicht 4' ist ganzflächig eine weitere Schicht 17, vorzugsweise eine Zirkoniumdioxidschicht, vorgesehen, auf der dann die eigentliche Sensorstruktur 19 aufgebaut ist, so dass die Sensorstruktur 19 mittels der Heizerstruktur 1 beheizbar ist.

Durch den erläuterten Aufbau wird erreicht, dass die beidseitig von den dazu unmittelbar benachbarten Einlagen 2, 9 eingeschlossene Heizerstruktur 1 über die erste Einlage 9 gegenüber der Sensorstruktur 19 elektrisch isoliert ist, so dass eine kapazitive Koppelung weitestgehend unterdrückt wird.

Die Dicke der ersten Einlage 2 und/oder der zweiten Einlage 9 liegt zwischen 200 µm und 500 µm. Die Dicke der ersten Zwischenschicht 11 und/oder der zweiten Zwischenschicht 10 beträgt bevorzugt 5 µm bis 50 µm, insbesondere 10 µm bis 30 µm.

Die erste und/oder die zweite Zwischenschicht 10, 11 dienen vor allem dazu, bei einer im Laufe der Herstellung des Sensorelementes 30 eingesetzten Sinterung auftretende mechanische Spannungen zwischen der ersten Einlage 9 und der weiteren Schicht 17 bzw. zwischen der zweiten Einlage 2 und dem Substrat 5 aufzunehmen oder auszugleichen. Dazu ist entweder vorgesehen, dass die erste und/oder die zweite Zwischenschicht 10, 11 bei einem Sintern gegenüber der jeweils be-

nachbarten Einlage bzw. dem Substrat 5 oder der weiteren Schicht 17 eine geringe Sinteraktivität aufweist und insbesondere nicht dicht sintert, d. h. porös bleibt, oder dass die erste und/oder zweite Zwischenschicht 10, 11 bei diesem Sintern mit der benachbarten Einlage 9 und der benachbarten weiteren Schicht 17 bzw. der benachbarten zweiten Einlage 2 und dem benachbarten Substrat 5 zusammensintert.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der ersten und/oder der zweiten Zwischenschicht 10, 11 ist vorteilhaft, wenn diese mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Magnesium, Zirkonium oder Barium enthält. Bevorzugt besteht sowohl die erste als auch die zweite Zwischenschicht 10, 11 entweder aus einem Magnesium-Aluminium-Spinell wie $MgAl_2O_4$, aus Bariumhexaaluminat oder aus einer Mischung von Zirkonindioxid und Aluminiumoxid.

Die laterale Ausdehnung der von der zweiten Einlage 2 gefüllten zweiten Ausnehmung 16 bzw. der von der ersten Einlage 9 gefüllten ersten Ausnehmung 15 ist bevorzugt so groß, dass diese die in Draufsicht von dem heißen Bereich 3 der Heizerstruktur 1 eingenommene Fläche überdecken.

Die Figur 2 zeigt einen Längsschnitt durch Figur 1 im Heizerbereich 30'. Dabei ist lediglich die Heizerstruktur 1, die Heizerzuleitung 6 mit der darunter befindlichen Isolationschicht 7 und dem Übergangswerkstoff 14 sowie die über- bzw. unter der Heizerstruktur 1 im heißen Bereich 3 befindliche zweite Einlage 2 und die erste Einlage 9 dargestellt. Man erkennt deutlich die mäanderförmige Struktur der Heizerstruktur 1 im heißen Bereich 3 sowie die vergleichsweise breite Heizzuleitung 6 im Vergleich zu der Breite der eigentlichen Heizerstruktur 1, die in Form einer Platin-Widerstandsleiterbahn ausgeführt ist.

In Weiterführung von Figur 1 ist in Figur 2 zudem dargestellt, dass die erste Einlage 9 und die zweite Einlage 2 in Draufsicht jeweils in einem Überlappungsbereich 26, der auch einen Übergang des heißen Bereiches 3 in den kalten Bereich 8 definiert, eine angeschrägte Kante 12, 13 aufweisen, wobei die Schrägungen dieser beiden Kanten 12, 13 gegensinnig zueinander gerichtet sind. Dazu ist die Form der ersten Ausnehmung 15 in der ersten Distanzschicht 4' entsprechend der Form der ersten Einlage 9 bzw. die Form der zweiten Ausnehmung 16 in der zweiten Distanzschicht 4 entsprechend der Form der zweiten Einlage 2 gemäß Figur 2 ausgeführt.

Die Figur 2 zeigt, dass die zweite Einlage 2 und/oder die erste Einlage 9 optional Ausnehmungen 7' in Form von Schlitz- oder Schnitten aufweisen kann. Diese Ausnehmungen 7' sind derart angeordnet, dass es sich in Draufsicht nicht über oder unter einer von der Heizerstruktur 1 eingenommenen Fläche befinden. Im Übrigen ist in Figur 2 noch einmal deutlich ein hinterer Bereich 25 erkennbar, der von der ersten Distanzschicht 4' und der darunter befindlichen zweiten Distanzschicht 4 gebildet wird. Dieser hintere Bereich 25 hat eine Breite von deutlich mehr als 300 µm, beispielsweise 500 µm bis 2000 µm.

Die Figur 3 erläutert ein zu Figur 1 oder der Variante gemäß Figur 2 alternatives Ausführungsbeispiel eines Sensorelementes 30, wobei die zweite Einlage 2 nun als zweite Einlage mit poröser Hohlraumstruktur 2' ausgeführt ist, um auf diese Weise mechanische Spannungen besser aufnehmen bzw. ableiten zu können. Die poröse Hohlraumstruktur wird dadurch erreicht, dass der als Einlage bzw. Intarsie oder Inlay ausgeführten keramischen Grünfolie, die nach dem Sintern die zweite Einlage mit Hohlraumstruktur 2' bildet, zunächst ein zusätzlicher Porenbildner zugesetzt ist, der im Laufe des Sinterprozesses bewirkt, dass die zweite Einlage 2' eine po-

röse Hohlraumstruktur erhält. Dazu geeignete Porenbildner wie beispielsweise Rußpartikel oder Glaskohlenstoffpartikel sind aus dem Stand der Technik bekannt.

Die Figur 4 erläutert in Weiterführung von Figur 3 ein weiteres Ausführungsbeispiel für ein Sensorelement 30, wobei nunmehr auch die erste Einlage 9 in Form einer ersten Einlage mit poröser Hohlraumstruktur 9' ausgeführt ist. Die zweite Einlage mit poröser Hohlraumstruktur 2' ist in Figur 4 entsprechend Figur 3 ausgebildet. Auf diese Weise wird einerseits erreicht, dass die kapazitive Kopplung der Heizerstruktur 1 in den Bereich der Sensorstruktur 19 weiter reduziert wird, und dass andererseits auftretende mechanische Spannungen weiter vermindert bzw. besser aufgenommen oder abgeleitet werden. Allerdings muss durch die erzeugte Hohlraumstruktur in Kauf genommen werden, dass der Wärmeübertrag von der Heizerstruktur 1 in den Bereich der Sensorstruktur 19 weniger effektiv erfolgt.

Die Figuren 5 und 6 erläutern weitere Ausführungsbeispiele für die erste Einlage 9, wobei auch die zweite Einlage 2 in gleicher Weise ausgeführt sein kann. Insbesondere zeigt Figur 5, wie die erste Einlage 9 anstelle einer porösen Hohlraumstruktur gemäß Figur 4 nunmehr mit linsenförmigen Ausnehmungen 20 versehen ist, die bevorzugt auf der der Heizerstruktur 1 zugewandten Seite der Einlage 9 eingebracht sind. Ansonsten besteht die Einlage 9 weiterhin bevorzugt aus Aluminiumoxidkeramik. Die linsenförmigen Ausnehmungen 20 werden beispielsweise durch eine entsprechende Ausfräsung der zur Herstellung der ersten Einlage 9 zunächst eingesetzten keramischen Grünfolie erzeugt. Gemäß Figur 6 ist eine quaderförmige Ausnehmung bzw. Ausfräsung 21 vorgesehen.

Patentansprüche

1. Sensorelement, insbesondere planares Gassensorelement, mit einer Sensorstruktur (19), die mittels einer Heizerstruktur (1) beheizbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Heizerstruktur (1) und der Sensorstruktur (19) eine erste Distanzschicht (4') vorgesehen ist, die in Draufsicht auf das Sensorelement (30) in dem Bereich der Heizerstruktur (1) eine erste Ausnehmung (15) aufweist, in die eine die Heizerstruktur (1) von der Sensorstruktur (19) elektrisch isolierende erste Einlage (9, 9') eingelegt ist.

2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf der der Sensorstruktur (19) abgewandten Seite der Heizerstruktur (1) ein Substrat (5) vorgesehen ist, wobei zwischen der Heizerstruktur (1) und dem Substrat (5) eine zweite Distanzschicht (4) vorgesehen ist, die in Draufsicht auf das Sensorelement (30) in dem Bereich der Heizerstruktur (1) eine zweite Ausnehmung (16) aufweist, in die eine die Heizerstruktur (1) von dem Substrat (5) trennende, insbesondere elektrisch isolierende zweite Einlage (2, 2') eingelegt ist.

3. Sensorelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und die zweite Ausnehmung (15, 16) zumindest näherungsweise gleich dimensioniert und in Draufsicht auf das Sensorelement (30) zumindest näherungsweise übereinander angeordnet sind, und dass die Heizerstruktur (1)

beidseitig von den dazu unmittelbar benachbarten Einlagen (9, 9', 2, 2') eingeschlossen ist.

4. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und/oder die zweite Einlage (2, 2', 9, 9') eine keramische Folie, insbesondere eine Aluminiumoxidfolie oder eine mittels Sintern in eine Aluminiumoxidfolie überführbare Folie, mit einer Dicke von 100 µm bis 1000 µm, insbesondere von 200 µm bis 500 µm, ist.

5. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Distanzschicht (4') die erste Ausnehmung (15) lateral in Form eines geschlossenen Rahmens umgibt und/oder dass die zweite Distanzschicht (4) die zweite Ausnehmung (16) lateral in Form eines geschlossenen Rahmens umgibt.

6. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Distanzschicht (4') und die zweite Distanzschicht (4) übereinander angeordnet sind, und dass die Heizerstruktur zumindest bereichsweise die erste Einlage (9, 9') von der zweiten Einlage (2, 2') trennt.

7. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (5), die erste Distanzschicht (4'), die zweite Distanzschicht (4) und eine weitere Schicht (17) die erste und die zweite Einlage (2, 2', 9, 9') sowie die Heizerstruktur (1), abgesehen von einer oder mehreren Heizerzuleitungen (6) und einer oder mehreren, die Heizerzuleitung (6) von den Distanzschichten (4, 4') elektrisch isolierenden Schichten (7, 14), vollständig umschließen.

8. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der ersten Einlage (9, 9') und einer weiteren Schicht (17) zumindest bereichsweise eine insbesondere elektrisch isolierende erste Zwischenschicht (11) und/oder zwischen der zweiten Einlage (2, 2') und dem Substrat (5) zumindest bereichsweise eine insbesondere elektrisch isolierende zweite Zwischenschicht (10) vorgesehen ist.

9. Sensorelement nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und/oder die zweite Zwischenschicht (10, 11) eine insbesondere bei einem Sintern oder einem Temperaturwechsel im Betrieb entstehende mechanische Spannungen zwischen der ersten Einlage (9, 9') und der weiteren Schicht (17) und/oder zwischen der zweiten Einlage (2, 2') und dem Substrat (5) aufnehmende oder ausgleichende Schicht ist.

10. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Ausnehmung (15) mit der ersten Einlage (9, 9') oder der ersten Einlage (9, 9') und der ersten Zwischenschicht (11) vollständig und eben abschließend ausgefüllt ist, und/oder dass die zweite Ausnehmung (16) mit der zweiten Einlage (2, 2') oder der zweiten Einlage (2, 2') und der zweiten Zwischenschicht (10) vollständig und eben abschließend ausgefüllt ist.

11. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Einlage (9, 9') und/oder die zweite Einlage (2, 2') zumindest in einem Bereich des Übergangs (26) eines heißen Bereiches (3) der Heizerstruktur (1) in einen kalten Bereich (8) einer Heizerezuleitung (6) in Draufsicht eine angeschrägte Kante (12, 13) aufweist, wobei in dem Fall, dass die Kante (12) der ersten Einlage (9, 9') und die Kante (13) der zweiten Einlage (2,

2') angeschrägt sind, die Schrägungen insbesondere gegenseitig gerichtet sind.

12. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und/oder die zweite Zwischenschicht (10, 11) mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Al, Mg, Zr und Ba enthält, oder aus einem Mg-Al-Spinell wie $MgAl_2O_4$, Bariumhexaaluminat oder einer Mischung aus Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid besteht.

13. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Distanzschicht (4'), das Substrat (5), die zweite Distanzschicht (4) und die weitere Schicht (17) aus Zirkoniumoxid besteht.

14. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Distanzschicht (4') die erste Ausnehmung (15) und die zweite Distanzschicht (4) die zweite Ausnehmung (16) jeweils in Form eines geschlossenen Rahmens umgibt, wobei in einem hinteren Bereich (25) eines mit diesen Schichten (4, 4') gebildeten Heizerbereiches (30') der Rahmen eine Breite von deutlich mehr als 300 μm , insbesondere 500 μm bis 2000 μm , aufweist.

15. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Einlage (9, 9') und/oder die zweite Einlage (2, 2') eine insbesondere mit Hilfe eines Porenbildners im Laufe eines Sinterprozesses erzeugte Porosität oder poröse Hohlraumstruktur aufweist, und/oder dass die erste Einlage (9, 9') und/oder die zweite Einlage (2, 2') insbesondere quaderförmige, zylinderförmige oder linsenförmige Ausfräsungen (20, 21) aufweist.

16. Sensorelement nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Einlage (9, 9') und/oder die zweite Einlage (2, 2') bereichsweise mindestens eine Ausnehmung, mindestens einen Schnitt (7') oder mindestens einen Schlitz aufweist, die derart angeordnet ist, dass sie sich in Draufsicht nicht über oder unter einer von der Heizerstruktur (1) eingenommenen Fläche befindet.

Fig. 1

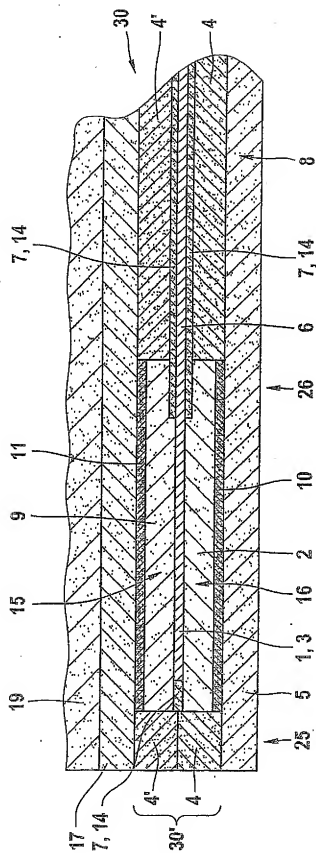


Fig. 2

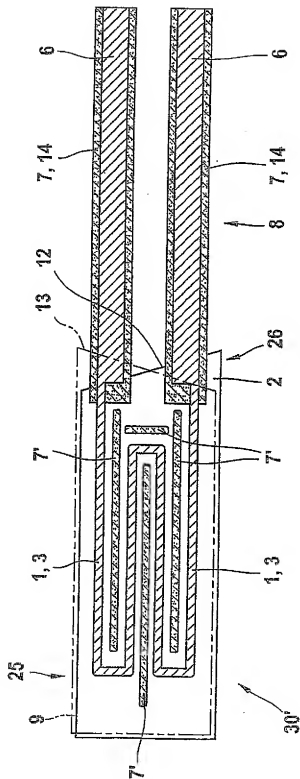


Fig. 3

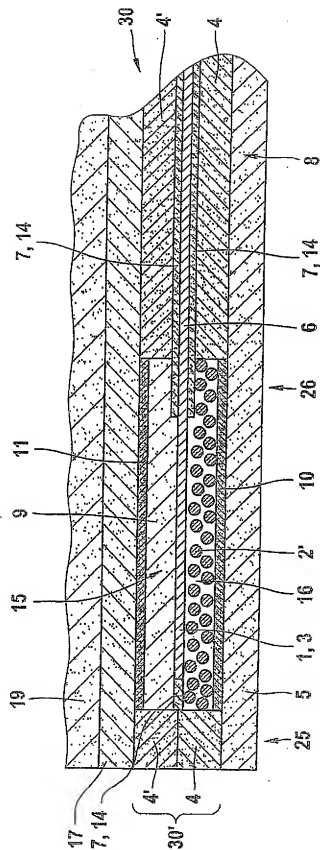


Fig. 4

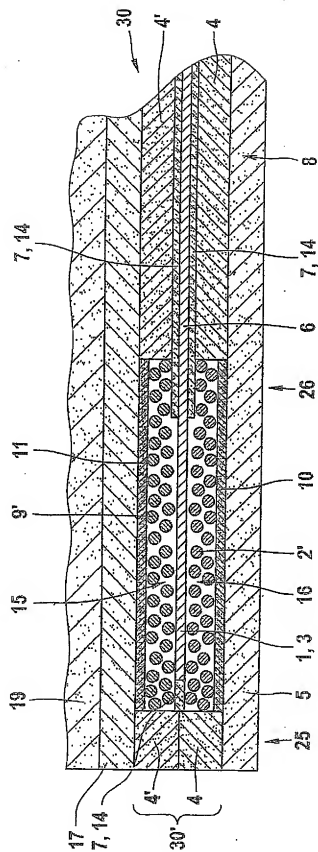


Fig. 5

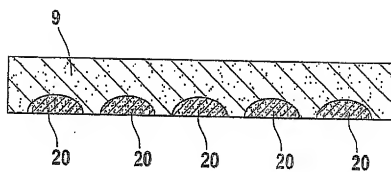
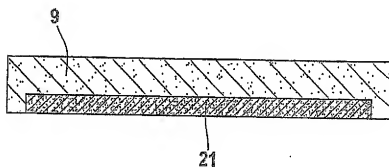


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 02/04412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/406

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 46 516 A (BOSCH GMBH ROBERT) 6 May 1999 (1999-05-06) the whole document	1-6, 10, 13-15
X	DE 198 57 470 A (BOSCH GMBH ROBERT) 15 June 2000 (2000-06-15) the whole document	1-10, 12-15
X	DE 199 28 165 A (BOSCH GMBH ROBERT) 21 December 2000 (2000-12-21) column 1, line 3-10 column 2, line 60 -column 3, line 37 column 3, line 68 -column 4, line 1 figure 1	1-6, 10, 13-15
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2003

Date of mailing of the international search report

30/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meyer, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 02/04412

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 34 276 A (BOSCH GMBH ROBERT) 10 February 2000 (2000-02-10) column 2, line 59 -column 3, line 52 figure 1 -----	1-6, 10, 13-15
X	US 5 516 410 A (SCHNEIDER GERHARD ET AL) 14 May 1996 (1996-05-14) the whole document -----	1-10, 13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

mation on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/04412

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19746516	A	06-05-1999	DE 19746516 A1 FR 2769984 A1 JP 11194111 A	06-05-1999 23-04-1999 21-07-1999
DE 19857470	A	15-06-2000	DE 19857470 A1 JP 2000180402 A	15-06-2000 30-06-2000
DE 19928165	A	21-12-2000	DE 19928165 A1 WO 0079259 A2 EP 1173753 A2 JP 2003502664 T	21-12-2000 28-12-2000 23-01-2002 21-01-2003
DE 19834276	A	10-02-2000	DE 19834276 A1 WO 0007006 A1 EP 1101103 A1 JP 2002521689 T	10-02-2000 10-02-2000 23-05-2001 16-07-2002
US 5516410	A	14-05-1996	DE 4343089 A1 GB 2284894 A ,B JP 7209244 A	29-06-1995 21-06-1995 11-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04412

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N27/406

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 46 516 A (BOSCH GMBH ROBERT) 6. Mai 1999 (1999-05-06) das ganze Dokument	1-6, 10, 13-15
X	DE 198 57 470 A (BOSCH GMBH ROBERT) 15. Juni 2000 (2000-06-15) das ganze Dokument	1-10, 12-15
X	DE 199 28 165 A (BOSCH GMBH ROBERT) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Spalte 1, Zeile 3-10 Spalte 2, Zeile 60 -Spalte 3, Zeile 37 Spalte 3, Zeile 68 -Spalte 4, Zeile 1 Abbildung 1	1-6, 10, 13-15

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Recherchenbezug genommenen Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2003

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2250 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Meyer, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04412

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 34 276 A (BOSCH GMBH ROBERT) 10. Februar 2000 (2000-02-10) Spalte 2, Zeile 59 -Spalte 3, Zeile 52 Abbildung 1	1-6, 10, 13-15
X	US 5 516 410 A (SCHNEIDER GERHARD ET AL) 14. Mai 1996 (1996-05-14) das ganze Dokument	1-10, 13, 14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PC17/DE 02/04412

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19746516 A	06-05-1999	DE 19746516 A1 FR 2769984 A1 JP 11194111 A	06-05-1999 23-04-1999 21-07-1999
DE 19857470 A	15-06-2000	DE 19857470 A1 JP 2000180402 A	15-06-2000 30-06-2000
DE 19928165 A	21-12-2000	DE 19928165 A1 WO 0079259 A2 EP 1173753 A2 JP 2003502664 T	21-12-2000 28-12-2000 23-01-2002 21-01-2003
DE 19834276 A	10-02-2000	DE 19834276 A1 WO 0007006 A1 EP 1101103 A1 JP 2002521689 T	10-02-2000 10-02-2000 23-05-2001 16-07-2002
US 5516410 A	14-05-1996	DE 4343089 A1 GB 2284894 A ,B JP 7209244 A	29-06-1995 21-06-1995 11-08-1995